

**Prod. of alpha-halo:enamine halogenating agents - comprises two stage halogenation of di:subst. acetamide in presence of carboxamide or lactam catalyst and addn. of amine**

Patent number: CH681623  
Publication date: 1993-04-30  
Inventor: GHOSEZ LEON PROF DR (BE); KOCH ISABELLE-GEORGE (BE)  
Applicant: CIBA GEIGY AG (CH)  
Classification:  
- international: C07C209/74; C07D207/00; C07D211/00; C07D265/28  
- european: C07C209/74, C07C211/24, C07C211/25, C07C211/29, C07D207/08A, C07D295/06B2, C07D295/06B3  
Application number: CH19900003501 19901105  
Priority number(s): CH19900003501 19901105

**Abstract of CH681623**

Prod. of alpha-haloenamines (I) comprises (a) reacting a C,N-disubstd. acetamide (II) with phosphorus oxychloride or oxybromide in the presence of a catalyst comprising a N,N-disubstd. formamide or a N,N-disubstd. carboxamide or N-substd. lactam having a methylene gp. in the alpha position to the carbonyl gp. and (b) adding a tert. organic amine after reaction (a) has finished.

In the formule X = Cl or Br; R1, R2 = 1-12C alkyl, 2-12C alkenyl, 3-8C cycloalkyl, phenyl, (1-6C alkyl)phenyl, benzyl or (1-6C alkyl)benzyl or R1 and R2 together are di- to hexamethylene; and R1 and R2 are opt. substd by CN, halogen, -CO2R7, -OCOR10, -CH2OCOR10, -CH2CH2-OCOR10, -NR8R9, 1-6C alkoxy, 1-6C alkoxy(methyl or ethyl), 1-6C alkylthio or R10CO-; n = 0 and R3 and R4 = 1-12C alkyl, 3-8C cycloalkyl, phenyl (1-6C alkyl)phenyl, benzyl or (1-6C alkyl)benzyl or R3 and R4 together are tetra- or pentamethylene, 3-oxa-1,5-pentylene, N-(1-6C alkyl)-2-aza-1,4-butylene or N-(1-6C alkyl)-2- or 3-aza-1,5-pentylene; or n = 1, R3 = the divalent residue of a 1-12C organic diamine devoid of the NH2 gps. and R4 is as above or R3 and R4 together are methylene, ethylene or propylene; and R3 and R4 in each case can be substd. as specified for R1 and R2; R5, R6 = R1, R2; R7 = 1-12C alkyl, phenyl or benzyl; R8, R9 = 1-6C alkyl, phenyl or benzyl or R8 and R9 together are tetra- or pentamethylene, 3-oxa-1,5-pentylene, N-(1-6C alkyl)-2-aza-1,4-butylene or N-(1-6C alkyl)-2- or 3-aza-1,5-pentylene; R10 = H, 1-12C alkyl, phenyl benzyl, cyclopentyl or cyclohexyl. R11 = H; or R1 and R11 together and R5 and R11 together are =C(R12)2; R12 = H or 1-6C alkyl having at least 1 alpha H atom.

USE/ADVANTAGE - Cpds (I) are halogenating agents, esp. for the prodn. of halogenated mono- and oligosaccharide intermediates for oligosaccharides, glycolipids and glycopeptides. The method gives cpds. (I) in yields of up to 95%, compared with 36% in the prepn. of alpha-chloroisobutyleneamine described by M.Houtekie, Dissertation of University of Louvain, Belgium, p. 26 et seq. (1977).

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

## ⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 3501/90

⑦③ Inhaber:  
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉔ Anmeldungsdatum: 05.11.1990

㉔ Patent erteilt: 30.04.1993

④⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 30.04.1993⑦② Erfinder:  
Ghosez, Léon, Prof. Dr., Mont-Saint-Guibert (BE)  
Koch, Isabelle (-George), Louvain-la-Neuve (BE)

## ⑤④ Verfahren zur Herstellung von alpha-Halogenenaminen.

⑤⑦ Die Umsetzung von Phosphoroxychlorid oder Phosphoroxybromid mit N,N-disubstituierten Carbonsäureamiden, die in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe nur ein H-Atom enthalten, sowie mit tertiären organischen Aminen liefert in hohen Ausbeuten  $\alpha$ -Chlor- beziehungsweise  $\alpha$ -Bromenamine, wenn man (a) die Reaktion in einer ersten Stufe in Gegenwart katalytisch wirksamer Mengen eines N-disubstituierten Carbonsäureamids der Ameisensäure oder einer Carbonsäure mit einer Methylengruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe, oder eines N-substituierten Lactams mit einer Methylengruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe durchführt, und (b) die Umsetzung mit dem tertiären organischen Amin nach der Reaktionsstufe (a) vornimmt.

